

利用钒钛高炉矿渣制备海绵城市用透水砖的研究

刘海军

(内蒙古建筑职业技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010070)

摘 要:以钒钛高炉矿渣和铅渣为主要原料,以锯末为造孔剂,采用压制成型—无压烧结法制备了高抗折强度与高孔隙率的透水砖,研究了配方组成、锯末添加量与烧成温度对样品物理性能的影响,分析了样品的结构、渗透性与环境安全性。结果表明:适当降低钒钛高炉矿渣与烧成温度及提高锯末的添加量可提高样品的气孔率。当钒钛高炉矿渣、铅渣与锯末的添加量(外加)分别为 50%、50% 与 20% 时,生坯经 1 100 ℃ 烧成后,透水砖的气孔率、抗折强度与透水系数分别为 45.27%、32.94 MPa 与 1.58 ~ 2.02 cm/s。XRD 与 SEM 分析表明,赤铁矿、鳞石英、钙长石与玻璃相相互交织,三维连通的气孔均匀分布,因此透水砖具有较高的强度与优良的透水性能。玻璃相束缚了重金属离子的浸出活性,赋予样品良好的环境安全性。本研究为利用钒钛高炉矿渣与铅渣制备透水砖提供了理论依据。

关键词:钒钛高炉矿渣; 铅渣; 透水砖; 气孔率; 抗折强度; 显微结构

中图分类号:X757 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2021)01-0100-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation of permeable brick for sponge city from vanadium titanium blast furnace slag and lead slag

Liu Haijun

(Inner Mongolia Technical College of Construction, Huhehaote 010070, Inner Mongolia, China)

Abstract: Permeable brick with high flexural strength and high porosity were prepared by pressure forming-pressureless sintering respectively using vanadium and titanium blast furnace slag and lead slag as raw materials and sawdust as pore-forming agent. The effects of formula compositions, sawdust addition and sintering temperature on the physical properties of the samples were studied. The structure, permeability and environmental safety of the samples were analyzed. The results show that the porosity of samples could be increased by properly decreasing the amount of blast furnace slag as well as the sintering temperature, and it can be increased by increasing the sawdust addition. When the addition of lead slag, blast furnace slag and sawdust (additional) are 50%, 50% and 20% respectively, the porosity, flexural strength and permeability coefficient of the permeable brick roasted at 1 100 ℃ are respectively 45.27%, 32.94 MPa and 1.58 ~ 2.02 cm/s. XRD and SEM analyses show that hematite, quartz and calcareous feldspar intertwine with glass phase, and the pore distribution is uniform in three-dimensional connection, which endow the permeable brick high porosity, good acid and alkali resistance. In addition,

收稿日期:2020-06-17

基金项目:全国交通运输路桥工程类职业教育教学指导委员会教研课题(LQZZW2018234);内蒙古自治区教育科学“十三五”规划课题(NGJGH2016150)。

作者简介:刘海军(1980—),男,本科,讲师,研究方向:道路建筑材料与市政工程材料。E-mail: Liuhaijun198011@163.com。

the activity of heavy metal ions is bound by glass phase, endowing the permeable brick good environmental safety. This study provides a theoretical basis for the preparation of permeable brick using vanadium titanium blast furnace and lead slag.

Key words: vanadium titanium blast furnace slag, lead slag, permeable brick, porosity, flexural strength, microstructure

0 引言

河北承德地区蕴藏着大量的钒钛磁铁矿,其探明的储量达 5 亿 t,仅次于四川攀西地区。经高炉冶炼后,矿渣中含有 10%~15% 的 TiO_2 和 V_2O_5 。随着进口矿比例的增加,高炉渣中 Al_2O_3 含量增加,造成炉渣的稳定性与流动性下降,进而导致炉墙粘结与炉缸推积,严重影响了高炉的正常冶炼^[1]。此外,因炉渣中含有多种熔点高、结晶能力强的含钛矿物,导致炉渣无法大量用作水泥的掺合料^[1]。因此该地区的钒钛高炉矿渣累计堆存量高达 5 000 多万 t,不仅污染环境,还浪费资源^[2]。另一方面,我国炼铅工业迅猛发展。据文献 [3] 报道,国内铅渣的储量已超过 50 亿 t。因此高炉矿渣和铅渣的大量堆积是紧迫的环境问题。

海绵城市的构建有助于实现雨水在城市区域的积存、渗透和净化,促进雨水资源的利用和生态环境保护,从而赋予城市适应环境变化和应对自然灾害的能力^[4]。陶瓷透水砖由大量的晶粒,连通气孔及少量的玻璃相组成,其强度较高,透水性能良好^[5]。它还具有耐磨擦、耐腐蚀、比表面积大、再生能力强,不会产生二次污染的优点,因此有望用于建设海绵城市^[6]。当前研究表明,利用固体废弃物制备透水砖是学者研究的热点。李珠等人以高碳粉煤灰为原料,采用烧成温度与保温时间分别为 1 065 ℃ 与 1.5 h 的工艺条件,制备出劈裂抗拉强度与透水系数分别为 5.36 MPa, 0.151×10^{-2} cm/s 的透水砖^[7]。仇

付国等人经研究发现,利用黏土和水厂污泥可制备出抗压强度与透水系数分别为 32.7 MPa, 1.06×10^{-2} cm/s 的透水砖^[8]。祖彬等人以风积沙为骨料,废玻璃粉为烧结粘结剂,经高温烧结得到透水性能和抗压强度符合 JC/T 945—2005 标准的透水砖^[9]。

目前利用钒钛高炉矿渣和铅渣制备透水砖的研究尚无报道,且大多学者仅关注制备工艺对样品相组成与透水性能影响,鲜有文献报道透水砖的耐酸耐碱性与环境安全性。基于上述分析,笔者以钒钛高炉矿渣和铅渣为原料,成功制备一种 Ca-Al-Si 基陶瓷透水砖,并探讨了配方组成、锯末添加量与烧成温度对气孔率、抗折强度及耐酸耐碱性的影响,分析了样品的显微结构与环境安全性,本试验为高效利用钒钛高炉矿渣与铅渣提供了借鉴。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

以河北德胜钢铁有限公司的钒钛高炉矿渣(以下简称“矿渣”)与云南驰宏锌铬股份有限公司的铅渣为原料,以粒径为 0~0.1 mm 的锯末为成孔剂,上述原料的化学组成、粒度分布见表 1、2。表 1 表明,矿渣属于高硅高钙型,其 SiO_2 与 CaO 含量分别高达 25.30% 与 30.01%。铅渣含有 22.24% Al_2O_3 、18.19% CaO 、20.96% SiO_2 及 18.21% FeO ,此外还含有少量其他元素。从表 2 可知,矿渣与铅渣的粒度较粗,需采用球磨工艺将其粉碎。

表 1 原料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

原料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Na_2O	ZnO	PbO	$\text{TiO}_2+\text{V}_2\text{O}_5$	烧损
矿渣	25.30	18.08	30.01	11.69	1.23	—	—	—	11.45	2.24
铅渣	20.96	22.24	18.19	3.51	18.21	1.36	3.35	1.09	0.68	10.41

表 2 原料的粒度分布组成
Table 2 Size distribution of raw materials

原料	比例/%				
	-0.17~+0.14 mm	-0.14~+0.105 mm	-0.105~+0.074 mm	-0.074~+0.03 mm	-0.03 mm
矿渣	1.39	18.55	35.64	35.59	8.83
铅渣	12.43	24.66	30.70	26.18	6.03

1.2 试验方法与设备

将上述原料按比例混合,球磨至过200目(74 μm)筛,再采用NYL-300型压力试验机,在成型压力为30 MPa,保压时间为1 min的工艺条件下,制备出尺寸为30 mm×10 mm×10 mm的坯体。生坯经80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h后进行烧成,烧制条件为:升降温速度为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,烧成温度为1 050~1 150 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为2 h。

用阿基米德排水法测试样品的气孔率;用美国的MTS810陶瓷试验机测试样品的抗压强度;按《GB 1970—80 多孔陶瓷耐酸、耐腐蚀性能试验方法》测试样品的耐化学腐蚀性;用SHIMADZU XRD-7100型X射线衍射仪测定样品的物相,Cu靶,工作电压为40 kV,工作电流为35 mA,扫描速度为10 $^{\circ}/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 80^{\circ}$;用Zeiss Ultra-plus型场发射扫描电镜观察样品的微观形貌;用Netzsch STA49C型综合热分析仪分析锯末的反应温度,参数分别为:氧气,升温速率为3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,室温~1 000 $^{\circ}\text{C}$;用贝士德仪器科技有限公司的3H-2000PB水通量测试仪检测样品的透水性能。按照《GB 3838—2002 危险废物鉴别标准》测试样品的环境安全性。

2 试验结果与讨论

2.1 矿渣添加量的影响

图1为锯末的TG-DTA曲线。从图1可知,该锯末经室温~900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,剩余约20%灰分。DTA曲线表明,该锯末在394.4 $^{\circ}\text{C}$ 开始燃烧,在600.4 $^{\circ}\text{C}$ 附近结束相关反应。因此该锯末经400~600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,可赋予透水砖发达的孔隙结构。

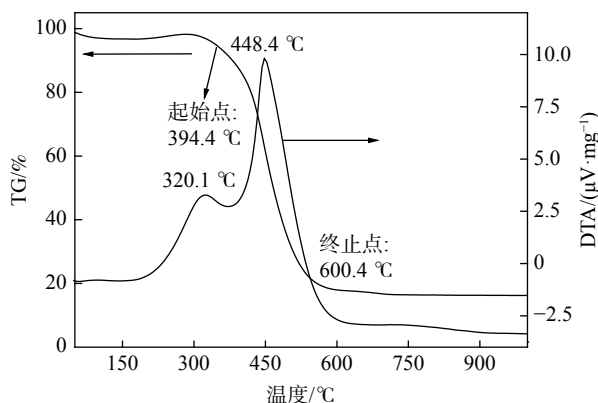


图1 锯末的TG-DTA曲线
Fig. 1 TG-DTA curve of sawdust

为了研究配方组成对样品性能的影响,设计矿渣添加量分别为70%、60%、50%与40%,铅渣的添加量则分别为30%、40%、50%与60%。锯末的添加量为20%(外加,相对于矿渣与铅渣的混合料)。经1 100 $^{\circ}\text{C}$ 烧成后,测试透水砖的气孔率与抗折强度,试验结果如图2所示。

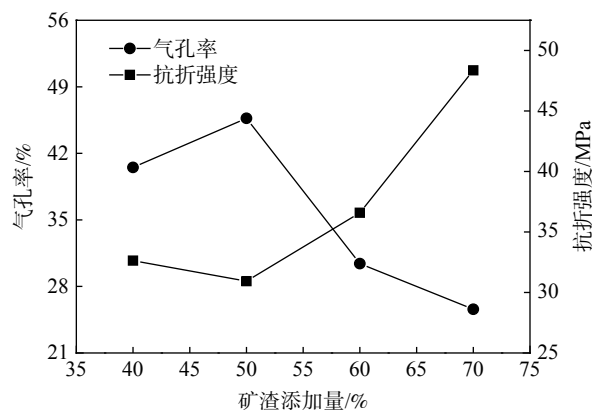


图2 矿渣添加量对样品气孔率和抗折强度的影响
Fig. 2 Porosity and flexural strength of samples versus blast furnace slag addition

图2表明,添加矿渣降低了样品的气孔率。这是因为矿渣中含有较多的 Fe_2O_3 及玻璃相,在烧制过程中,引入矿渣导致了高温液相的生成,继而造成样品的连通气孔被堵塞^[10]。因此透水砖的抗折强度随矿渣添加量的增加而上升。此外,铅渣在烧成过程受热分解,产生大量的挥发性物质,赋予样品孔隙结构,因此减小铅渣添加量亦不利于提高样品的气孔率。众所周知,陶瓷材料的气孔率和抗弯强度是一对矛盾体,材料的气孔率越低,样品的抗弯强度越大。为保证透水砖良好的透水效果,矿渣的添加量应低于50%。

图3为样品的耐酸碱性随矿渣添加量的变化。矿渣中含有大量溶于酸但难被碱溶解的 MgO 与 CaO ,因此添加矿渣可提高样品的耐碱性,不利于改善耐酸性^[10]。此外,从图3还可发现,制品的耐酸耐碱性均高于95.5%,其原因为样品中含有较多难溶于酸与碱的 α -鳞石英,这与文献[11]描述的现象一致。因此该透水砖能长期经受酸性和碱性雨水的冲刷作用。综合考虑样品需要具有一定强度,较高气孔率及优良的耐酸耐碱性,笔者认为添加50%的矿渣较为合适。

2.2 烧成温度的影响

图4为样品(矿渣与铅渣的添加量分别为50%,

外加 20% 锯末)的气孔率与抗折强度随烧成温度变化的关系曲线。研究表明,提高烧成温度可生成更多的液相,改善坯体的致密程度。当烧成温度从 1 050 ℃ 升至 1 125 ℃ 时,样品的气孔率由 51.25% 降至 40.08%,而样品的抗折强度由 22.26 MPa 增至 37.16 MPa。当烧成温度高于 1 125 ℃ 时,大量的玻璃相开始熔融,部分开口气孔被填充,造成样品的气孔率开始显著下降。

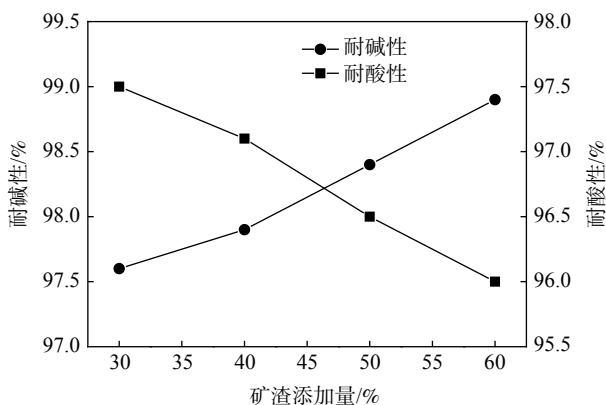


图 3 矿渣添加量对样品耐酸性和耐碱性的影响

Fig. 3 Acid and alkali resistance of samples versus blast furnace slag addition

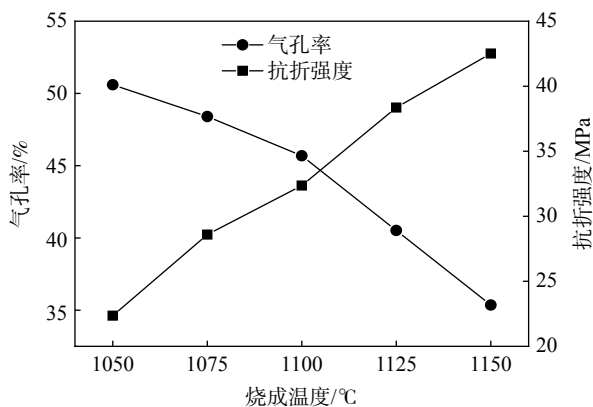


图 4 烧成温度对样品气孔率和抗折强度的影响

Fig. 4 Porosity and flexural strength of samples versus sintering temperature

图 5 为样品的耐酸耐碱性随烧成温度变化的关系曲线。提高烧成温度可促进 SiO_2 向 α -鳞石英转变,减少样品中易被酸碱腐蚀的玻璃相含量,此外,还可加速 CaO 与 Al_2O_3 、 SiO_2 反应,形成高抗酸碱腐蚀的钙长石^[12]。另一方面,提高烧成温度促进了样品的致密化,减小了多孔陶瓷的比表面积,阻碍了腐蚀液渗入样品的内部,因此提高烧成温度可改善样品的耐酸性与耐碱性。考虑到多孔陶瓷需要具有

较高的抗折强度、气孔率与较优的抗酸抗碱性,最佳的烧成温度为 1 100 ℃。

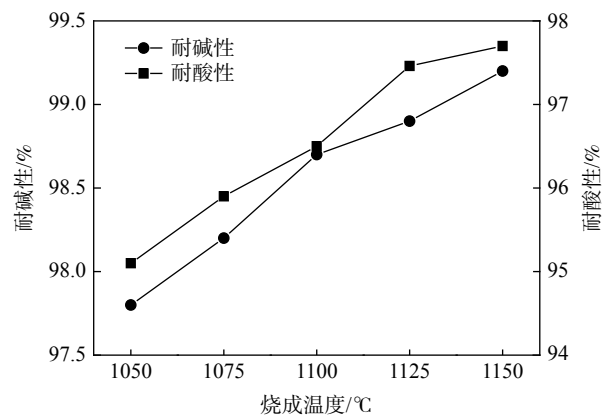


图 5 烧成温度对样品耐酸性和耐碱性的影响

Fig. 5 Acid and alkali resistance of samples versus sintering temperature

2.3 锯末的影响

图 6 为经 1 100 ℃ 烧成后,样品的气孔率与抗折强度随锯末添加量变化的关系曲线。

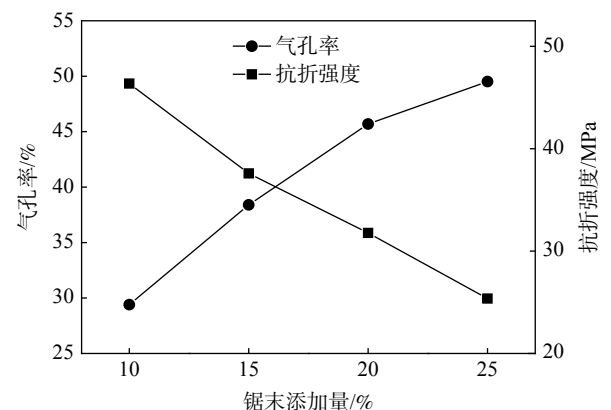


图 6 锯末添加量对多孔陶瓷气孔率和抗折强度的影响

Fig. 6 Porosity and flexural strength of samples versus sawdust addition

图 6 表明,提高锯末的添加量增大了样品的气孔率,降低了抗折强度。当锯末的添加量从 10% 增至 25% 时,样品的气孔率由 27.50% 升至 50.61%,而抗折强度由 48.28 MPa 降至 25.65 MPa。其原因为添加锯末减少了原料中的骨料数量,使样品孔洞结构显著^[13]。考虑到样品需要具有一定强度与较高气孔率,笔者认为合理的锯末添加量为 20%。此时样品的气孔率为 45.27%,抗折强度为 32.94 MPa。该性能指标高于用于过滤污水的碎石滤料孔隙率要求(要求高于 45%)。

3 样品的组成、结构与性能

3.1 相组成与显微结构分析

图7、8为最佳配方样品(矿渣与铅渣的添加量分别为50%,外加20%锯末,烧成温度为1100℃)的XRD图谱与SEM照片。

从图7可知,透水砖的主要矿物为赤铁矿、 α -磷石英、钙长石及少量的斜辉石。图8表明,上述板条状晶相与玻璃相相互胶结,形成了致密的骨架结构,且样品中气孔尺寸均匀,分布规则,因此样品具有较高的抗折强度。此外,样品骨架中大小不等,形状不规则的孔道以三维交错的网状结构均匀分布,从而赋予较优的透水性能。EDS谱图表明,Cu、Pb、Zn等重金属离子赋存于无定型态的玻璃相中,其浸出活性得到了很好地束缚,这与文献[14]的发现相一致。

3.2 样品的渗透性能分析

透水系数可表征样品的渗透性能。由于增大工作压力差可提高样品的透水性能,因此本试验在不同

过滤压力条件下,测试了样品的透水系数,试验结果如表3所示。

表3表明,当过滤压力为0~1.10 MPa时,样品的透水系数高达1.58~2.02 cm/s。一旦过滤压差高于0.07 MPa,该样品的透水系数变化趋势不明显。相比文献[7-9],发现本研究制备的透水砖具有明显的优越性。

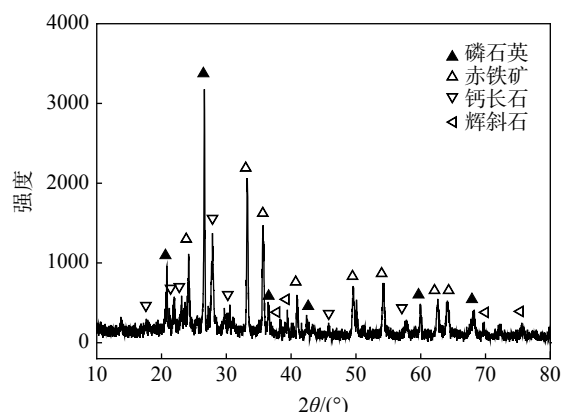


图7 样品的XRD谱图

Fig. 7 XRD pattern of the sample

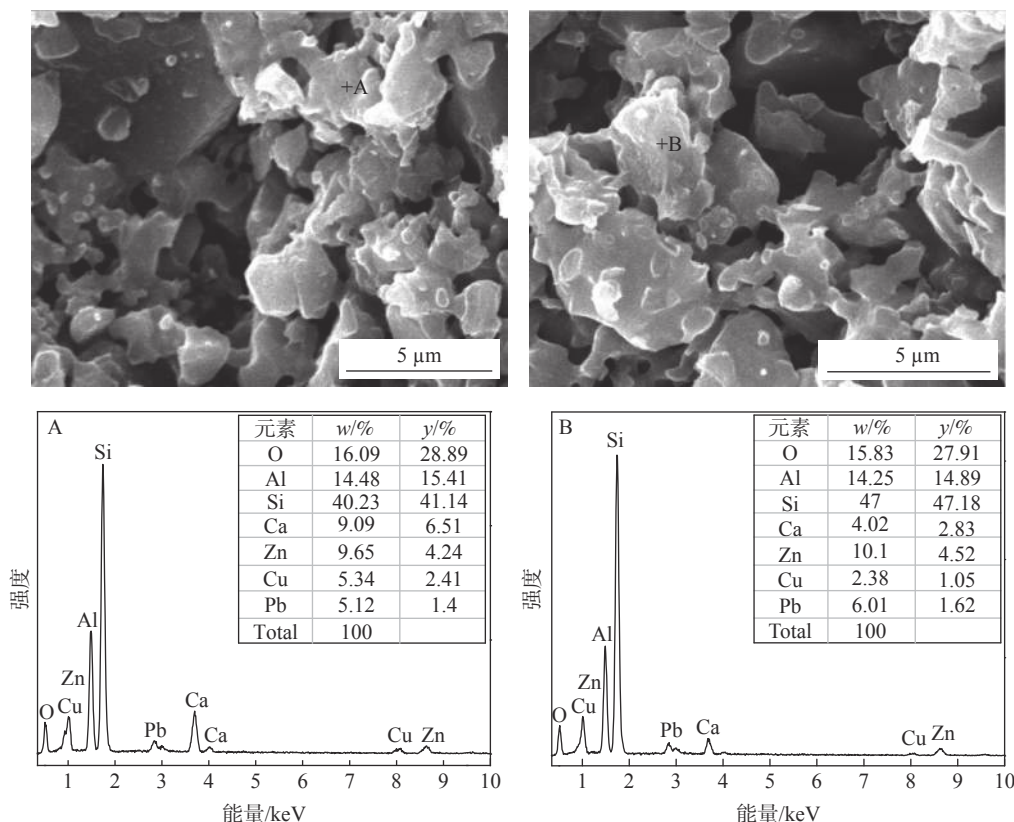


图8 样品断面的SEM形貌图及EDS谱图

Fig. 8 SEM-EDS of fracture surface of the sample

3.3 环境安全性分析

安全性是固废在综合利用过程中备受关注的研究内容。本试验根据 HJ/T 299—2007 标准, 采用硫酸-硝酸浸出法对样品中的重金属的浸出浓度进行检测, 其试验结果见表 4。

表 3 样品在不同过滤压力下的透水系数

Table 3 Permeability coefficient of the sample under different filtration pressures

过滤压力/MPa	透水系数/(cm·s ⁻¹)
0	1.58
0.03	1.61
0.05	1.71
0.07	1.83
0.09	2.01
1.10	2.02

表 4 样品重金属浸出浓度与相关标准要求

Table 4 Leaching concentration of heavy metals in ceramics and relevant standard requirement

项目	Cu	Pb	Cd	Cr	Zn
测定值	2.34	4.01	0.63	8.96	82.86
标准限值	3.00	5.00	1.00	15.00	100.00

由表 4 可知, 该透水砖中的 Cu、Pb、Cd、Cr 与 Zn 元素浸出浓度低于行业标准, 由于上述重金属离

子赋存于玻璃相中, 其浸出活性已被很好地束缚, 因此本研究实现了对矿渣和铅渣中的重金属离子固化, 该陶瓷透水砖在使用过程中不会产生二次污染。

4 结论

以矿渣与铅渣为原料, 制备出一种气孔率与抗折强度高, 耐酸耐碱性优良的陶瓷透水砖, 探讨了配方组成、锯末添加量与烧成温度对其孔隙率、抗折强度与耐酸耐碱性的影响,

分析了该样品的结构与性能, 其结论如下:

1) 配方组成与烧成温度显著影响陶瓷透水砖的物理性能。当矿渣与铅渣的掺入量分别为 50%, 锯末的添加量(外加)为 20% 时, 生坯经 1 100 ℃ 烧成后, 陶瓷透水砖气孔率, 抗折强度与透水系数分别达 45.27%, 32.94 MPa 与 1.58 ~ 2.02 cm/s。

2) 样品中的赤铁矿, α -鳞石英, 钙长石及少量的斜辉石被玻璃相包裹, 气孔均匀分布且相互连通, 赋予了其较高的气孔率、抗折强度与渗透性能。重金属离子赋存于玻璃相中, 其浸出活性得到了很好地束缚, 因此透水砖抗酸抗碱能力强, 能长期经受酸性

参考文献

- [1] Liu Lina, Han Xiuli, Li Zhimin, *et al.* Study on the mineralogical structure of medium titanium blast furnace slag[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(6): 56–59.
(刘丽娜, 韩秀丽, 李志民, 等. 中钛型高炉渣矿相结构研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(6): 56–59.)
- [2] Yu Minzhu. Study on safety supervision and management of tailings pond in Chengde[D]. Baoding: Hebei University, 2014.
(于明珠. 承德市尾矿库安全监管问题与对策研究[D]. 保定: 河北大学, 2014.)
- [3] Cui Yaru, Chen Aoli, Hu Ke, *et al.* Thermodynamic analysis of slag properties and reduction characteristics of high lead slag reduction process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015, 44(4): 79–82.
(崔雅茹, 陈傲黎, 户可, 等. 高铅渣还原过程渣性能及其还原特性的热力学分析[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(4): 79–82.)
- [4] Ma Shanshan, Zhuang Baoyu, Zhang Xinbo, *et al.* Analysis of peak flow reduction with green roof and sunken lawn applied in series[J]. China Water & Waste Water, 2014, 30(3): 101–104.
(马姗姗, 庄宝玉, 张新波, 等. 绿色屋顶与下凹式绿地串联对洪峰的削减效应分析[J]. 中国给水排水, 2014, 30(3): 101–104.)
- [5] Han Jiecai, Hu Luyang, Zhang Yumin, *et al.* In situ synthesis of hierarchically porous silica ceramics with unidirectionally aligned channel structure[J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 431–434.
- [6] Lu Junjie. Problems & countermeasures of permeable brick pavement application[J]. China Municipal Engineering, 2018, (2): 16–18, 128.
(路俊杰. 透水砖路面应用存在的问题及对策[J]. 中国市政工程, 2018, (2): 16–18, 128.)
- [7] Li Zhu, Wang Nengjian, Zhao Lin, *et al.* Study on preparation and performance of the high carbon fly ash brick[J]. Concrete, 2018, (3): 118–120.
(李珠, 王能健, 赵林, 等. 高碳粉煤灰透水砖的制备及性能研究[J]. 混凝土, 2018, (3): 118–120.)

(下转第 183 页)